

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-76769

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl.⁶

B 0 1 D 65/02

識別記号

5 2 0

F I

B 0 1 D 65/02

5 2 0

61/18

61/18

63/02

63/02

65/06

65/06

審査請求 未請求 請求項の数 6 F I (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-251290

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月1日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 中塚 修志

兵庫県姫路市網干区新在家1239番地 ダイ

セル化学工業株式会社総合研究所内

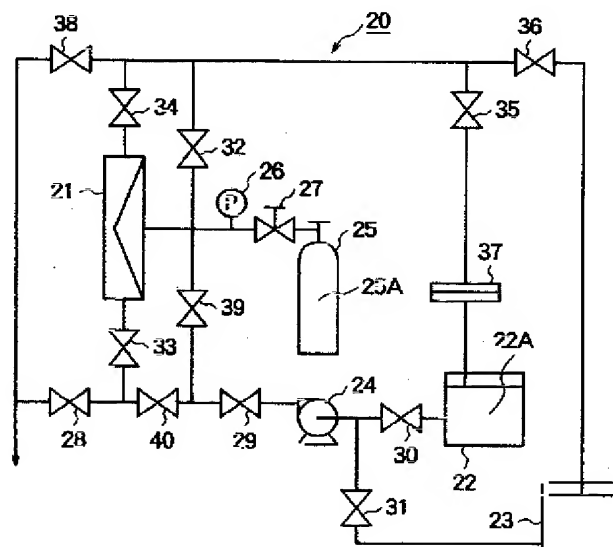
(74) 代理人 弁理士 三浦 良和

(54) 【発明の名称】 濾過膜モジュールの洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 濾過膜の薬液洗浄工程において、濾過膜への吸着物質の十分な除去ができ、洗浄効果を向上でき、かつ薬液の使用量を減らすとともに、短時間で薬液洗浄が行え、さらに、洗浄コストを下げることでできる濾過膜モジュールの洗浄方法を得ることを目的とする。

【解決手段】 水の膜浄化システムの透水性能が低下した濾過膜モジュールを、薬液によって洗浄して透水性能を回復させる濾過膜モジュールの洗浄方法において、薬液を濾過膜モジュールに供給する前あるいは後のいずれか一方またはその両方の時点で、気体を濾過膜モジュールの濾過膜の透過側から圧力20kPa以上バブルポイント未満で加圧する気体加圧工程を0.1～5分間設けることを特徴とするものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】水の膜浄化システムの透水性能が低下した汙過膜モジュールを薬液によって洗浄して透水性能を回復させる汙過膜モジュールの洗浄方法において、薬液を汙過膜モジュールに供給する前あるいは後のいずれか一方またはその両方の時点で、気体を汙過膜モジュールの汙過膜の透過側から圧力20kPa以上バブルポイント未満で加圧する気体加圧工程を0.1～5分間設けることを特徴とする汙過膜モジュールの洗浄方法。

【請求項2】水が、表流水であることを特徴とする請求項1に記載の汙過膜モジュールの洗浄方法。

【請求項3】汙過膜が、限外汙過膜であることを特徴とする請求項1または2に記載の汙過膜モジュールの洗浄方法。

【請求項4】汙過膜モジュールが、中空糸膜からなる中空糸膜モジュールであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の汙過膜モジュールの洗浄方法。

【請求項5】汙過膜の膜材質が、酢酸セルロースであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の汙過膜モジュールの洗浄方法。

【請求項6】薬液による洗浄が、クエン酸、界面活性剤及び次亜塩素酸ナトリウムのうちから選択される一種もしくは二種以上の組み合わせまたは1段もしくは多段に組み合わせて行うことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の汙過膜モジュールの洗浄方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、汙過膜モジュールの洗浄方法に関し、特に、汙過膜モジュールを薬液により洗浄して透水性能を回復させる場合、短時間の洗浄で透水性能を回復させ、洗浄後も長期にわたり安定運転を可能とする汙過膜モジュールの洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、透水性能が低下した汙過膜モジュールを薬液で洗浄する方法として、例えば、透過液室の圧力と原液室の圧力を等しくした状態で薬液を循環させる汙過膜モジュールの洗浄方法が特開昭61-11108号公報に開示されている。また、特開平3-77629号公報や特開平4-161232号公報には、透過側から薬液を加圧注入する汙過膜モジュールの洗浄方法が開示されている。しかしながら、薬液のみの単独の洗浄方法では十分な洗浄効果が得られないという問題点がある。洗浄効果が不十分な場合、従来の方法では薬液の使用量を増したり、薬洗時間を延ばして洗浄効果を上げる方法がとられている。

【0003】また、透過側から気体を圧入する汙過膜モジュールの洗浄方法としては、例えば、専門誌“膜”Vol.20 No.5, p328(1995)に開示されている。これは、透過側から圧入された気体が汙過膜を瞬時に通過して目詰まり物質を取り除き、汙過流束を維持する逆洗方法で

ある。しかしながら、この気体の圧入が薬液洗浄工程における洗浄方法ではないため、酸化鉄や酸化マンガンなどの汙過膜への吸着物質は除去することができないという問題点がある。

【0004】そこで、本発明は、汙過膜の薬液洗浄工程において、汙過膜への吸着物質の十分な除去ができ、洗浄効果を向上でき、かつ薬液の使用量を減らすとともに、短時間で薬液洗浄が行え、さらに、洗浄コストを下げることでできる汙過膜モジュールの洗浄方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、汙過膜モジュールの薬液洗浄工程の洗浄方法において、薬液の汙過膜モジュールへの供給と気体の汙過膜への加圧のタイミング等につき種々検討の結果、その加圧のタイミング及び気体の加圧による洗浄効果に大きな差異を見だし、且つ、汙過膜の種類、薬液の組み合わせ、薬液洗浄の順序回数等につき種々検討の結果、短時間に優れた洗浄効果が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明の汙過膜モジュールの洗浄方法は、水の膜浄化システムの透水性能が低下した汙過膜モジュールを薬液によって洗浄して透水性能を回復させる汙過膜モジュールの洗浄方法において、薬液を汙過膜モジュールに供給する前あるいは後のいずれか一方またはその両方の時点で、気体を汙過膜モジュールの汙過膜の透過側から圧力20kPa以上バブルポイント未満で加圧する気体加圧工程を0.1～5分間設けることを特徴とするものである。

【0007】また、本発明の汙過膜モジュールの洗浄方法は、水が、表流水であることを特徴とするものである。

【0008】また、本発明の汙過膜モジュールの洗浄方法は、汙過膜が、限外汙過膜であることを特徴とするものである。

【0009】また、本発明の汙過膜モジュールの洗浄方法は、汙過膜モジュールが、中空糸膜からなる中空糸膜モジュールであることを特徴とするものである。

【0010】また、本発明の汙過膜モジュールの洗浄方法は、汙過膜の膜材質が、酢酸セルロースであることを特徴とするものである。

【0011】また、本発明の汙過膜モジュールの洗浄方法は、薬液による洗浄（薬液洗浄とも略す）が、クエン酸、界面活性剤及び次亜塩素酸ナトリウムのうちから選択される一種もしくは二種の組み合わせまたは1段もしくは多段に組み合わせて行うことを特徴とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明において、気体の加圧は薬液を汙過膜モジュールに供給する前あるいは後のいずれ

か一方またはその両方の時点で行ってよいが、薬液を供給する前あるいは両方が好ましい。滲過膜面に付着した目詰まり物質を予め物理的に除去し、その後の薬液による洗浄効果を上げる理由から、薬液を滲過膜モジュールに供給する前が最も好ましい。本発明の滲過膜モジュールの洗浄方法において、気体を滲過膜モジュールの滲過膜の透過側から導入する圧力は、20kPa以上バブルポイント未満であり、好ましくは40kPa以上150kPa以下である。ここに、気体の圧力を20kPa以上バブルポイント未満としたのは、圧力が20kPaより低いと洗浄効果が不十分であり、目的とする洗浄回復性が得られず、また、圧力がバブルポイント以上では滲過膜モジュールに物理的ダメージを与えてしまうからである。ここに、バブルポイントは滲過膜の材質、滲過膜の分画分子量または膜孔径にもよるが、例えば膜孔径0.1 μ mの酢酸セルロース膜では約300kPaである。

【0013】また、気体加圧工程では、気体を膜の透過側に導入する際、気体は滲過膜を透過し原水側に押し出される必要はなく、気体が滲過膜の透過側から膜厚内部に圧入されていればよい。このような気体による圧入を行うと、気体が滲過膜モジュール内の滲過膜全体の膜厚内部に侵入し、汚染した滲過膜の目詰まり物質を押し出すため、滲過膜モジュール内部が均一に洗浄できるという特長があるからである。通常の逆洗のように液体（薬液）を滲過膜モジュールの透過側から加圧すると、液体が膜面の比較的に目詰まりのない部分を透過してしまい、目詰まり部分を透過しにくいため、目詰まり部分を洗浄することができず、滲過膜の不均一な洗浄となる。

【0014】また、気体の加圧時間（気体加圧工程）は、気体が滲過膜モジュール内の滲過膜の全ての透過側に実質的に加圧されている時間であり、0.1～5分間が望ましいが、洗浄効果と効率を考慮すると、好ましくは0.5～2分間である。ここに気体の加圧時間を0.5～5分間としたのは、0.5分未満では気体が目詰まり部分に十分に行きわたらず、目詰まり部分の洗浄の効果が十分ではない、また、5分を超えると洗浄の効果の向上は少なく、洗浄効率が低下するからである。

【0015】本発明の滲過膜モジュールの滲過膜は、特に限定されないが、精密滲過膜、限外滲過膜、ナノ滲過膜及び逆浸透膜などがある。精密滲過膜では、気体を透過側から加圧すると、気体が滲過膜を通過してしまう場合があるため、均一な洗浄が困難となる。また、ナノ滲過膜や逆浸透膜では、滲過膜の膜孔径が小さすぎて気体が滲過膜の孔内部に侵入できない場合があり、十分な洗浄効果が得られなくなる。従って、本発明の滲過膜としては、限外滲過膜が好ましい。ここで限外滲過膜とは、分画分子量が $10^3 \sim 10^6$ であり、膜孔径が1～100nmの滲過膜をいう。

【0016】本発明の滲過膜モジュールの膜材質として

は、ポリエーテルスルホン、ポリアクリロニトリル共重合体及び酢酸セルロースなどの高分子があるが、酢酸セルロースが特に好ましい。

【0017】本発明の滲過膜モジュールの膜形態としては、プレート・アンド・フレーム型、ブリーツ型、スパイラル型、チューブラー（管状）型及び中空糸型があるが、中空糸型が好ましい。また、中空糸膜モジュールを用いる場合には、中空糸膜の内側に原水を流入させる内圧方式が好ましい。

【0018】本発明において、薬液洗浄を一種もしくは二種以上の組み合わせで行う例として、クエン酸と界面活性剤を組み合わせた「組み合わせ薬液」を用いることができる。また1段または多段に組み合わせるとは、1段の場合は上記の薬液による洗浄を一度だけ行うことを意味し、多段の場合は薬液による洗浄を数回行うことを意味する。クエン酸と界面活性剤を用いて滲過膜モジュールを多段で洗浄する場合の形態としては、①クエン酸で洗浄し、つぎに界面活性剤で洗浄する例、②両者の組み合わせ薬液で数回洗浄する例、など種々の組み合わせがある。これらの洗浄の間または前後に気体加圧工程を適宜入れてもよいのは勿論である。薬液洗浄時の薬液は、滲過膜の原水側を循環させてもよいし、原水側から透過側に循環させてもよい。さらに、滲過膜の透過側から原水側に流すようにしてもよい。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づき説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。図1は本発明の滲過膜モジュールの洗浄方法を実施するための滲過膜モジュール11A～Eを用いた膜浄化システムである滲過運転装置10の概略図であり、流量計や圧力計などの付属設備は省略している。図1において、11は滲過膜モジュールであり、5本の組み合わせで、それぞれ滲過膜モジュール11A、11B、11C、11D、11E（代表として11で示す）とする。滲過膜モジュール11は、滲過膜11Rの膜材質が酢酸セルロースで、中空糸膜からなる中空糸膜モジュールを表したものであり、各中空糸膜モジュールは内径0.8mm、外径1.3mmの中空糸からなり、一つのモジュールの膜面積は0.5m²である。12はプレフィルタであり、プレフィルタ12は滲過膜モジュール11に供給する水である表流水中の異物を除去する。13は透過水タンクであり、透過水タンク13は滲過膜モジュール11からの透過水を一時貯蔵する。14、15はポンプである。6、7、8は、開閉弁である。

【0020】滲過運転時には、開閉弁7は閉じ、開閉弁6、8は開いている。表流水である河川原水1は、取水パイプ16から供給され、プレフィルタ12で異物が除去され、ポンプ14で5本の滲過膜モジュール11A～11Eのそれぞれに供給される。滲過膜モジュール11では、河川原水は中空糸滲過膜11Rの内側に供給さ

れ、内圧クロスフロー透過された透過水は開閉弁6を通して集水され、透過水タンク13に一時貯蔵され、浄化水としてパイプ17から送り出される。透過されなかった原水は循環パイプ18を介して開閉弁8を通り、循環するようになされている。透過膜モジュール11の透過は、クロスフロー線速 0.2 m/s で、設定透過流束 $1.5\text{ m}^3/\text{日}$ の定流量透過である。また、運転は、45分おきに1回の割合で、透過水を透過膜モジュールの透過側から1分間流す逆洗工程を設け、水回収率を90%とされている。逆洗運転時には、開閉弁7は開き、開閉弁6、8は閉じ、ポンプ14は停止している。そして透過水の一部をポンプ15を介して通常運転とは逆向きに透過膜モジュール11の透過側に供給する逆洗を定期的に実施できる様になっている。

【0021】(実施例1) 図2は本発明の実施例1を示す図であり、20は本発明の透過膜モジュールの洗浄方法を実施するための透過膜モジュールの薬液洗浄装置である。まず、図2に示す薬液洗浄装置20の構成につき説明する。21は透過膜モジュール、22は透過膜モジュールを薬液洗浄するための薬液22Aを貯蔵した薬液槽、23は純水を貯蔵した純水槽、24はポンプ、25は気体である圧縮空気25Aを貯蔵した空気圧ボンベ、26は圧力ゲージ、27は圧力調節弁、28、29、30、31、32、33、34、35、36、38、39および40は開閉弁、37はフィルターである。薬液洗浄装置20において、開閉弁32および39を閉じた状態で、空気圧ボンベ25のバルブを開き、圧力調節弁27を調節することにより、空気25Aを透過膜モジュール21の透過側に所定の圧力で圧入できるようになされている。また、開閉弁29、30、33、34、35および40を開、開閉弁28、31、32、36、38および39を閉として、ポンプ24を駆動させることにより、薬液槽22内の薬液22Aを循環させて、透過膜モジュール21を薬液洗浄することが可能である。循環洗浄後、さらに開閉弁28を開として、薬液22Aを排出した後、開閉弁31、29、33、34、36、32および40を開に、開閉弁30、28、35、38および39を閉にしてポンプ24を稼働させて、回復率を求めるための純水透過流束を測定できるようになされている。

【0022】本実施例では、まず、図1における透過運転装置10において、透過膜モジュール11に、純水透過流束が $8.4\text{ m}^3/\text{日}$ の純水透水能力を有する透過膜モジュール11A～Eの5本を取り付けた。そして、河川下流の河川原水(表流水)1を透過運転装置の取水パイプ16から取水し、透過運転を開始した。透過運転は、中空糸膜の内側に原水を供給する内圧クロスフロー透過(クロスフロー線速 0.2 m/s)であり、設定透過流束 $1.5\text{ m}^3/\text{日}$ の定流量透過で実施した。また、運転は、45分おきに1回、透過水を透過膜モジュールの透

過側から1分間流す逆洗工程を設け、水回収率を90%とした。この定流量透過運転では、透過膜が原水中の異物により汚れ、目詰まりするとともに、透過圧力が徐々に増加し、運転開始から約8ヶ月後に5本の透過膜モジュールがともに透過圧力が 100 kPa に達して運転の継続が行えなくなった。これらの5本の透過膜モジュール11A～11Eを透過運転装置10から取り外し、図2に示す薬液洗浄装置20の透過膜モジュール21に代えて順に取り付け、透過膜モジュール11に純水を 100 kPa 加圧で透過し、純水透過流束を測定したところ、いずれも $1.3\sim 1.8\text{ m}^3/\text{日}$ であり、運転前の純水透過流束 $8.4\text{ m}^3/\text{日}$ から著しく透水性能が低下した。

【0023】次いで、上記運転後の透過膜モジュール11の洗浄を行った。まず、運転後の透過膜モジュール11A(純水透過流束 $1.5\text{ m}^3/\text{日}$)を、図2に示す薬液洗浄装置20の透過膜モジュール21の代わりに取り付け、開閉弁32および39を閉の状態に空気圧ボンベ25から圧力調節弁27によって空気圧 50 kPa に調節した空気25Aを透過膜モジュール21の透過側に1分間圧入した。すなわち、気体加圧工程を設けた。次いで、薬液洗浄のため、開閉弁29、30、33、34、35および40を開、開閉弁28、31、32、36、38および39を閉として、ポンプ24を駆動させて、薬液タンク24中のクエン酸水溶液(1wt%)を膜面での平均線速が 0.5 m/s となるように30分間循環させて、透過膜モジュールを薬液洗浄した後、開閉弁28を開とし、薬液を排出した。その後、前記と同様に、透過膜モジュール11Aの純水透過流束を測定したところ、 $8.3\text{ m}^3/\text{日}$ であり、ほぼ運転前の透過流束にまで回復するという優れた洗浄効果を得ることができた。

【0024】(実施例2) 実施例2においては、実施例1における透過運転装置10を用い、定流量透過運転により透水性能が低下した透過膜モジュール11B(純水透過流束 $1.8\text{ m}^3/\text{日}$)を、図2に示す薬液洗浄装置20の透過膜モジュール21の代わりに取り付けた。そして透過膜モジュール11Bの透過側に空気を圧入する前に、クエン酸水溶液(1wt%)を10分間循環させて洗浄した後、透過側に 100 kPa の空気25Aを圧入して、透過膜モジュール11Bの透過側を1分間空気25Aに接触させる(すなわち、気体加圧工程)と同時に薬液22Aを排出した。そして、再びクエン酸水溶液(1wt%)を10分間循環させて透過膜モジュール11Bを洗浄し、再び薬液を排出した。すなわち、一種類の薬液を気体加圧工程の前後に2段に組み合わせて洗浄した。その後透過膜モジュール11Bの純水透過流束を測定したところ、 $8.0\text{ m}^3/\text{日}$ であり、薬洗時間が約20分間と比較的短い時間で運転前の透過流束の95%まで回復するという優れた洗浄効果を得ることができた。

【0025】（実施例3）実施例3においては、実施例1における滲過運転装置10を用い、定流量滲過運転により透水性能が低下した滲過膜モジュール11C（純水透過流束1.6m³/日）を、図2に示す薬液洗浄装置20の滲過膜モジュール21の代わりに取り付けた。そして開閉弁32および39を閉の状態滲過膜モジュール11Cの透過側から空気圧50kPaの空気25Aを圧入して滲過膜11Rの透過側に1分間空気で接触させた（すなわち、気体加圧工程）後、開閉弁28、29、30、33、34、38および39を開、開閉弁27、31、32、35、36および40を閉として、ポンプ24を駆動させ、薬液槽22中の界面活性剤（ウルトラジル#53、ヘンケル白水社製）の1wt%水溶液を滲過膜モジュール11Cの透過側から圧力100kPaで1分間圧入透過した。そして、薬液を排出した。その後、滲過膜モジュール11Cの純水透過流束を測定したところ、7.6m³/日であり、運転前の透過流束の約90%まで回復するという優れた洗浄効果を得ることができた。

【0026】（比較例1）比較例1においては、実施例1における滲過運転装置10を用い、定流量滲過運転により透水性能が低下した滲過膜モジュール11D（純水透過流束1.3m³/日）を、図2に示す薬液洗浄装置20の滲過膜モジュール21の代わりに取り付けた。そして滲過膜モジュール11Dの透過側に空気を圧入せずに、薬液としてクエン酸水溶液（1wt%）を実施例1と同様に30分間循環させて滲過膜モジュール11Dの洗浄を行った後、薬液を排出した。その後、滲過膜モジュール11Dの純水透過流束を測定したところ、5.6m³/日であり、薬洗時間を約30分間要したが、運転前の透過流束の65%と洗浄回復性は著しく低かった。

【0027】（比較例2）運転により透水性能が低下し

た滲過膜モジュール11E（純水透過流束1.6m³/日）を、図2に示す薬液洗浄装置20の滲過膜モジュール21の代わりに取り付けた。そして、滲過膜モジュール11Eの透過側に空気を圧入せずに、実施例3と同様に、薬液槽22中の界面活性剤（ウルトラジル#53、ヘンケル白水社製）の1wt%水溶液を滲過膜モジュール11Eの透過側から圧力100kPaで1分間圧入透過して洗浄を行った。そして薬液を排出した。その後、純水透過流束を測定したところ、4.3m³/日であり、運転前の透過流束の51%と洗浄回復性は著しく低かった。

【0028】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明によれば、滲過膜モジュールの薬液洗浄工程に気体加圧工程を適宜に設けることにより、滲過膜モジュールの洗浄効果を著しく向上することができ、薬液の使用量を減らせるとともに、短時間で薬液洗浄が行えることによって、洗浄コストを大幅に下げることができる。

【図面の簡単な説明】

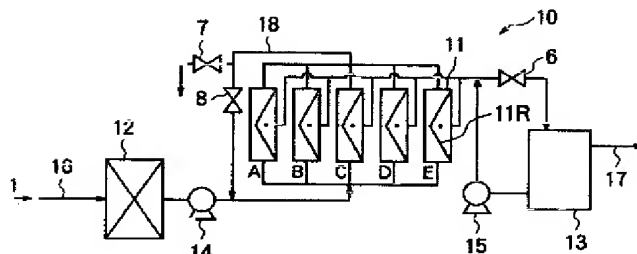
【図1】本発明の滲過膜モジュールの洗浄方法を実施するための滲過膜モジュールを用いた滲過運転装置の概略図

【図2】本発明の滲過膜モジュールの洗浄方法を実施するための滲過膜モジュールの薬液洗浄装置の概略図

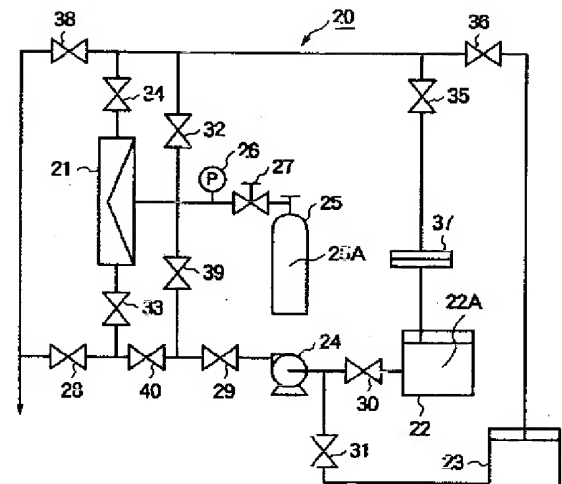
【符号の説明】

- 1 河川原水、表流水（水）
- 10 滲過運転装置（膜浄化システム）
- 11 滲過膜モジュール（中空糸膜モジュール）
- 11R 滲過膜（中空糸膜）
- 22A 薬液
- 25A 空気（気体）

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

B O 1 D 71/16

B O 1 D 71/16

C O 2 F 1/44

C O 2 F 1/44

H